

VARIACIONES EN INDICADORES GEOQUÍMICOS (TIERRAS RARAS E ISÓTOPOS ESTABLES DE CARBONO) EN RELACIÓN CON LA PALEOPROFUNDIDAD: EJEMPLOS DE DEPÓSITOS MARINOS DE LAS CUENCAS NEUQUINA Y AUSTRAL

Alejandro R. Gómez Dacal¹, Damián Moyano Paz¹, Luis A. Spalletti¹,
Lucía E. Gómez Peral¹, Alcides N. Sial²

¹ Centro de Investigaciones Geológicas (CONICET-UNLP), Diagonal 113 N° 275, 1900 La Plata, Argentina.
agomezdacal@cig.museo.unlp.edu.ar, dmoyanopaz@cig.museo.unlp.edu.ar, spalle@cig.museo.unlp.edu.ar, lperal@cig.museo.unlp.edu.ar

² Brasil NEG-LABISE, Department of Geology, Federal University of Pernambuco, Recife, PE, 50740-530, Brazil. sial@ufpe.br

ARTICLE INFO

Article history

Received June 27, 2018

Accepted July 22, 2019

Available online August 1, 2019

Handling Editor

Fernando Gómez

Keywords

Paleoprofundidad

Isótopos estables

Tierras raras

Cuenca Neuquina

Cuenca Austral

RESUMEN

Con el objetivo de conocer como varía la composición geoquímica de las aguas con la profundidad y que factores influyen en estos cambios, se realizaron estudios de tierras raras e isótopos estables sobre sucesiones sedimentarias definidas ambientalmente por los métodos tradicionales. A tal fin, se tomaron como casos de estudio secciones sedimentarias de las Formaciones Vaca Muerta, Chachao (Cuenca Neuquina) y Río Mayer (Cuenca Austral), depositadas en forma contemporánea pero a profundidades distintas. Los depósitos de la Cuenca Austral, corresponden a ambientes profundos (plataforma externa) y los indicadores geoquímicos fueron obtenidos a partir de ejemplares de belemnites del género *Belemnopsis* sp. En la Cuenca Neuquina, los estudios se realizaron en ostras del género *Aetostreon* sp. acumuladas en ambientes marinos relativamente más someros (rampa externa proximal a rampa media proximal). Estudios petrográficos han permitido confirmar el carácter primario de los valores isotópicos. En la Cuenca Neuquina, las ostras de ambiente marino relativamente más somero muestran un amplio rango de valores de $\delta^{13}\text{C}$ desde negativos hasta positivos (-4,93 a 2,66‰ VPDB), en tanto que los belemnites de la Cuenca Austral, de ambiente más profundo, poseen menor variabilidad y tenores negativos de $\delta^{13}\text{C}$ (-1,77 a -0,33‰ VPDB). Asimismo, estos últimos organismos se caracterizan por un enriquecimiento en tierras raras pesadas (valores más elevados de Y/Ho) y de las anomalías de Y, La y Eu, en comparación con los encontrados en las ostras de la Cuenca Neuquina. Se concluye que el contenido de tierras raras e itrio (REY) e isótopos estables en el agua de mar en las cuencas Neuquina y Austral durante el lapso Berriasiano-Valanginiano varió sistemáticamente con la profundidad. En el caso de las REY, este cambio estaría relacionado con la cercanía a las fuentes de aporte de material sedimentario, mientras que la variación en las curvas quimioestratigráficas de carbono se vincularía con la productividad primaria.

EXTENDED ABSTRACT

Variations in geochemical proxies (rare earth elements and carbon stable isotopes) related to paleodepth: examples of marine deposits from the Neuquén and Austral basins.

The facies analysis and the study of the way of life of the organisms have been historically considered as the conventional methods for the study of the sedimentary environment and therefore for paleodepth estimations. The aim of this work is, first to rule out possible diagenetic alterations of the fossil material and to confirm the ability of the organisms to precipitate their shells in equilibrium with the environment. Secondly, to show how geochemical composition of water varies with depth considering previous paleoenvironmental models obtained from the facies analysis and the way of life of organisms, using innovative geochemical methods such as the study of carbon stable isotopes and rare earth elements plus yttrium in fossils. Finally, it aims to establish the reasons that produce variations in the geochemical composition of waters related to depth.

In the present work, we present two case studies from contemporary marine successions deposited in different paleodepths: Arroyo Loncoche (Neuquén Basin; Fig. 1a) and Río Guanaco (Austral Basin; Fig. 1b). In both cases, paleodepths were defined based on the facies analysis and the way of life of organisms. The Arroyo Loncoche sedimentary section (Neuquén Basin) includes the complete succession of the Vaca Muerta and Chachao Formations (Fig. 2) and has been defined as ramp deposits that include different environments from basin to proximal middle ramp. The Chachao Formation is composed mainly of oyster biostromes of the genus *Aetostreon* sp. (Kietzmann et al., 2008, 2014; Kietzmann and Palma, 2009; Gómez Dacal et al., 2018). From the study of the way of life of oysters, Hernández-Ocaña et al. (2015) showed that this genus lived under shallow-water conditions, from the intertidal zone to 30 m depth maximum. The Río Guanaco sedimentary section of the Austral Basin is found in the southeastern area of the Santa Cruz Province, and includes the complete Springhill Formation and the lower member of the Río Mayer Formation (Fig. 2; Richiano et al., 2012). From the fossils and facies analyses, this sequence has been characterized as an external platform composed mainly of black shales, rich in belemnites of the

Belemnopsis sp. fauna (Richiano et al., 2015). Jarvis (1980) postulates, that belemnites lived in depths between 120 and 330 m.

A representative sedimentary succession of each study area was carried out, selecting the best and most complete outcrops of the formations (Fig. 3). In addition, a systematic analysis of the fossil material was made in order to establish their petrographic (cathodoluminescence and scanning electron microscopy) and geochemical characteristics (rare earth elements and yttrium and stable isotopes of C and O).

From cathodoluminescence and scanning electron microscopy studies it was possible to demonstrate that selected samples of *Aetostreon* sp. and *Belemnopsis* sp. were well preserved (Fig. 4).

The REY results, obtained from belemnites, show that the Río Guanaco section contains higher HREY, Y/Ho ratios and the La and Eu anomalies than Arroyo Loncoche section (Fig. 5; Table 1). Oysters and belemnites precipitate their shells in equilibrium with the sea-water composition, where the difference in REY values recorded is attributed to the greater influence of continental sediment supply at the time of the formation of the oyster shells.

Chemostratigraphic curves were obtained from the isotopic results (Fig. 6; Table 2). The curve of $\delta^{13}\text{C}$ from the Río Guanaco section shows more negative values and less variations than the curve of the Arroyo Loncoche section (Fig. 6). This difference is considered as response of the belemnites may have precipitated their shells under deeper environmental conditions, where the export of carbon from the surface to the deep ocean is continuous and generates an enrichment of ^{12}C .

From the results of the present study the following conclusions are obtained:

- According to the way of life of the organisms and the interpreted environments in the sedimentary successions, we suggest that belemnites lived in a deeper marine environment, while oysters lived from the intertidal to the 30 m depth.
- Both cathodoluminescence and scanning electron microscopy studies indicate a good preservation for selected samples of *Aetostreon* sp. and *Belemnopsis* sp.
- The Río Guanaco section (Austral Basin) shows higher HREY values, Y/Ho ratios and Eu and La anomalies than those recorded in Arroyo Loncoche (Neuquén Basin). These differences

agree with the environmental conditions in relation to the continental sedimentary supply during the precipitation of the shells.

- The chemostratigraphic curve from Río Guanaco section shows more negative and more homogeneous values than those recorded in the curve of Arroyo Loncoche section. This difference is attributed to belemnites having precipitated their shells in deeper environments, where the export of carbon from the surface to the deep ocean is continuous and generates an enrichment of ^{12}C .
- Isotopic and REY trends corroborate that belemnites from Austral Basin lived in a deeper marine environment than oysters from Neuquén Basin.

Keywords: Paleodepths, Stable isotopes, Rare earth elements, Neuquén Basin, Austral Basin.

INTRODUCCIÓN

La estimación de condiciones ambientales a partir de datos de geoquímica inorgánica se transformó en las últimas décadas en una de las principales líneas de investigación de esta disciplina (Price y Mutterlose, 2004; Lazo *et al.*, 2008; Azmy *et al.*, 2011; Zaky *et al.*, 2016, entre otros). De modo particular, el exhaustivo análisis de datos geoquímicos (isótopos estables y tierras raras e itrio) obtenidos de material fosilífero, permite conocer características ambientales originales tales como temperatura, oxigenación y salinidad, así como también estimar profundidades relativas de los mares en los cuales vivieron y se depositaron dichos organismos (Pirrie *et al.*, 2004; Lazo *et al.*, 2008; Korte y Hesselbo, 2011; Gómez Dacal *et al.*, 2019; entre otros).

El estudio de tierras raras e itrio (REY) en fósiles constituye una temática relativamente novedosa. Los organismos compuestos por apatita biogénica (por ejemplo, ictiolitos, conodontos y braquiópodos inarticulados) han recibido la mayor atención en las últimas cuatro décadas (Wright *et al.*, 1984, 1987; Grandjean *et al.*, 1987, 1988; Bertram *et al.*, 1992; Lécuyer *et al.*, 1998, 2004; Armstrong *et al.*, 2001; Girard y Lécuyer, 2002; Picard *et al.*, 2002; Kemp y Trueman, 2003) debido a su capacidad de reflejar las composiciones originales del agua de mar de los océanos antiguos. Otros fósiles tales como foraminíferos, corales y microbialitas también

se evaluaron dada su capacidad de captación de REY (Palmer, 1985; Sholkovitz y Shen, 1995; Webb y Kamber, 2000; Nothdurft *et al.*, 2004; Olivier y Boyet, 2006; Roberts *et al.*, 2012; Johannesson *et al.*, 2014; Gómez Peral *et al.*, 2019). Los contenidos de REY en organismos con conchillas carbonáticas han sido estudiados por Azmy *et al.* (2011), quienes argumentan que estos secretan sus conchillas incorporando REY en equilibrio con agua de mar. Las primeras aplicaciones a organismos de conchilla carbonáticas fósiles fueron llevadas a cabo por Zaky *et al.* (2016); quienes posteriormente vincularon estos valores con paleoprofundidades.

Por otro lado, el uso de isótopos estables en fósiles constituye una probada y eficiente herramienta para el estudio de condiciones ambientales (Brand y Veizer, 1980). Dicha metodología ha sido empleada en numerosas investigaciones en ejemplares de belemnites (Price y Mutterlose, 2004; Mc Arthur *et al.*, 2004; Steuber *et al.*, 2005; Nunn y Price, 2010; Price y Nunn, 2010; Li *et al.*, 2013) y ostras (Wierzbowski y Joachimski, 2007; Korte *et al.*, 2009; Korte y Hesselbo, 2011). Los cambios en la relación de los isótopos estables del carbono en relación con la profundidad de las aguas fue propuesta por Hilting *et al.* (2008). El análisis de facies y el estudio del modo de vida de los organismos fósiles han representado históricamente los métodos convencionales para la interpretación de subambientes sedimentarios y por consiguiente para la estimación de paleoprofundidades.

A continuación se presentan dos casos de estudio de sucesiones contemporáneas, ubicadas en las cuencas Neuquina y Austral respectivamente, y depositadas en profundidades distintas. La primera está localizada en los alrededores de la ciudad de Malargüe, en el sector conocido como Plataforma Mendocina (Fig. 1a) y la segunda en las nacientes del Río Guanaco al sudoeste de la Provincia de Santa Cruz, entre las localidades de El Calafate y Tres Lagos (Fig. 1b). Estos sectores de trabajo han sido cuidadosamente elegidos teniendo en cuenta como principales criterios la contemporaneidad de los depósitos de ambas cuencas, la continuidad estratigráfica y la baja deformación tectónica que presentan las formaciones estudiadas. En ambos casos, las paleoprofundidades fueron definidas previamente sobre la base del análisis de facies y el modo de vida de los organismos fósiles (Gómez Dacal, 2018). El ejemplo estudiado en la Cuenca Neuquina (perfil Arroyo Loncoche), comprende el desarrollo

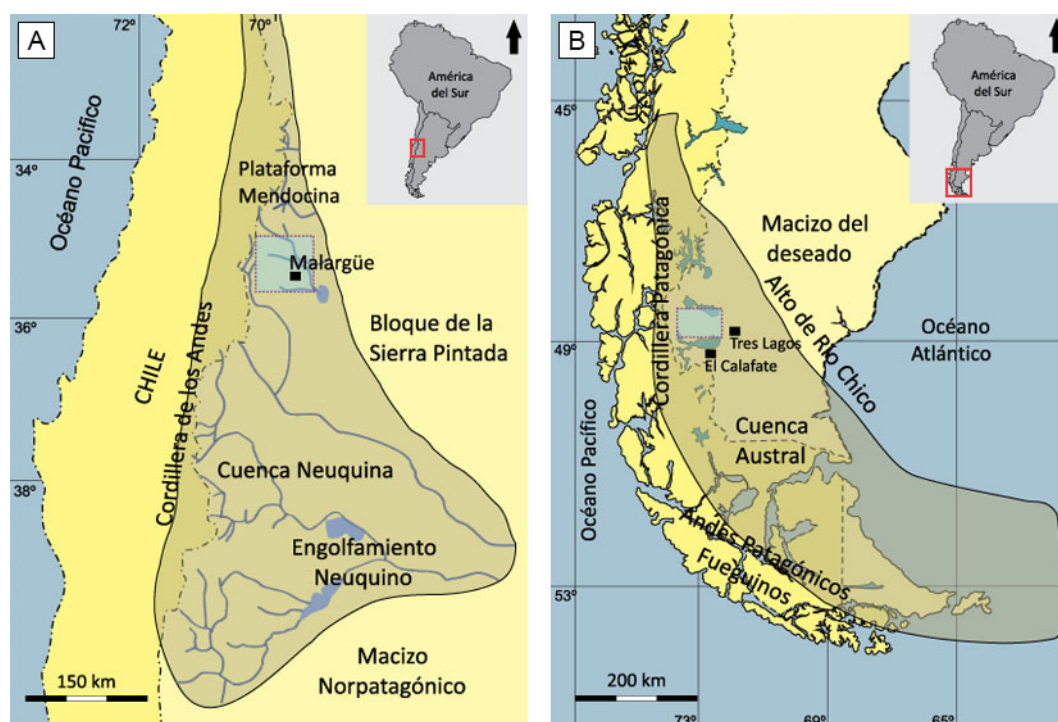


Figura 1. Ubicación y contexto geológico de las cuencas Neuquina y Austral. Los rectángulos representan el área de estudio.

Figure 1. Location and geological setting of the Neuquén and Austral basins. The rectangles represent the study area.

de las Formaciones Vaca Muerta y Chachao. Desde el punto de vista ambiental, ha sido definido como una secuencia somerizante que comprende subambientes desde cuenca hasta rampa media interna. Las facies de rampa externa e interna se componen principalmente por autoparabiostromas de ostras del género *Aetostreon* sp. (Kietzmann *et al.*, 2008, 2014; Kietzmann y Palma, 2009; Gómez Dacal *et al.*, 2018). Hernández-Ocaña *et al.* (2015), estudiaron el modo de vida de las ostras, demostrando que este género habría vivido desde la zona intermareal hasta los 30 m de profundidad como máximo. El caso de estudio de la Cuenca Austral (perfil Río Guanaco) comprende la totalidad de la Formación Springhill y el miembro inferior de la Formación Río Mayer (Richiano *et al.*, 2012, 2014, 2019; Gómez Dacal, 2018; Gómez Dacal *et al.*, 2019). Sobre la base del estudio sedimentológico, dicha secuencia ha sido caracterizada desde el punto de vista ambiental como una plataforma externa compuesta por pelitas negras. Estos depósitos son ricos en belemnites de la fauna de *Belemnopsis* sp. (Richiano *et al.*, 2015), organismos que según Jarvis (1980) habitaron entre los 120 y 330 m de profundidad.

El objetivo del siguiente trabajo es, en primer término, descartar posibles alteraciones diagenéticas del material fósil y confirmar la capacidad de los organismos de precipitar sus conchillas en equilibrio

con el ambiente que los rodea. En segundo lugar, se pretende relacionar las variaciones en los indicadores geoquímicos (isótopos estables y tierras raras en fósiles) con respecto a las paleopropiedades previamente estimadas a partir de los análisis sedimentológicos y considerando el modo de vida de los organismos. Por último, se apunta a establecer las razones por la cuales existen variaciones en la geoquímica de las aguas de mar relacionadas con la profundidad.

MARCO GEOLÓGICO

Cuenca Neuquina

La Cuenca Neuquina es una amplia región territorial de forma triangular ubicada en el centro-oeste de Argentina (Fig. 1a). Comprende un área que supera los 120.000 km² y presenta un continuo registro estratigráfico de más de 4.000 m de espesor (Digregorio y Uliana, 1980; Vergani *et al.*, 1995; Howell *et al.*, 2005). Posee dos extensos depocentros: al sur el Engolfamiento Neuquino y al norte la Plataforma Mendocina. La Plataforma Mendocina se caracteriza por una marcada reducción en la amplitud de la cuenca y su desarrollo se ve favorecido por la oblicuidad desarrollada entre el arco magmático y el eje depositacional, de orientación NW-SE (Spalletti

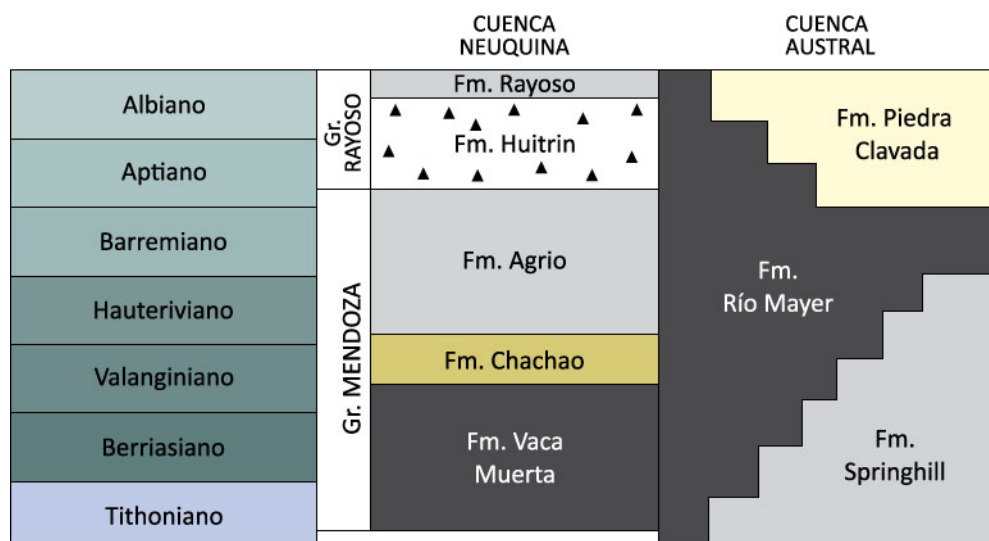


Figura 2. Columna estratigráfica para el Jurásico superior-Cretácico inferior de las cuencas Neuquina y Austral.

Figure 2. Chronostratigraphic scheme of the Neuquén and Austral basins (Upper Jurassic - Lower Cretaceous).

et al., 2000; Doyle *et al.*, 2005). Durante el intervalo Jurásico Tardío - Cretácico Temprano se depositó en este sector de la cuenca un importante espesor sedimentario conocido como Grupo Mendoza, el cual se encuentra conformado por las Formaciones Vaca Muerta, Chachao y Agrio (Mombrú *et al.*, 1976) (Fig. 2).

El trabajo de campo fue desarrollado en la Plataforma Mendocina, en las cercanías de la localidad de Malargüe, sobre depósitos de rampa mixta (Mitchum y Uliana, 1985; Legarreta y Uliana, 1991; Kietzmann *et al.*, 2008; entre otros) de las Formaciones Vaca Muerta y Chachao (Tithoniano-Valanginiano).

Formación Vaca Muerta. La Formación Vaca Muerta fue definida originalmente por Weaver (1931) para designar un conjunto de estratos tithonianos constituidos por lutitas calcáreas grises oscuras. Esta unidad se encuentra por sobre los depósitos continentales de la Formación Tordillo y el límite entre ambas unidades está determinado por la transgresión tithoniana (Leanza, 1981). En la Plataforma Mendocina, por encima de la Formación Vaca Muerta se encuentran los carbonatos marinos y lutitas de la Formación Chachao. Según Kietzmann *et al.* (2008, 2011, 2014), dichas sedimentitas se habrían depositado en un ambiente de rampa, evidenciando una progradación desde subambientes de cuenca hasta rampa media proximal.

La Formación Vaca Muerta representa la entidad estratigráfica del Grupo Mendoza con mayor extensión, uniformidad litológica, continuidad

regional e importancia económica (Leanza *et al.*, 1977). Por esta razón, ha sido intensamente estudiada en la última década desde el punto de vista geoquímico (Nawratil *et al.*, 2012; Larriestra y Merino, 2014; Spalletti *et al.*, 2014; Spalletti *et al.*, 2015; Gómez Dacal *et al.*, 2018; entre otros).

Su edad es definida tradicionalmente sobre la base de su contenido de amonites (Aguirre Urreta *et al.*, 2011; Riccardi *et al.*, 2011; Riccardi, 2015; entre otros). En la sección estudiada la Formación Vaca Muerta se depositó entre el final del Tithoniano temprano (Biozona andina de amonites de *Virgatospinctes andesensis*) (Vennari, 2016) y la base del Valanginiano temprano (Biozona andina de amonites de *Neocomites wichmanni*) (Kietzmann *et al.*, 2014, 2015).

Formación Chachao. La Formación Chachao (Mombrú *et al.*, 1978) está compuesta por *wackestones*, *packstones*, *grainstones*, *floatstones* y *rudstones* bioclásticos. Suprayace concordantemente a la Formación Vaca Muerta y es sobrepuesta de igual manera por la Formación Agrio (Mombrú *et al.*, 1978; Carozzi *et al.*, 1981). Palma y Lanés (2001) interpretaron los cuerpos de caliza desde el punto de vista de la bioestratinomía definiendo a los mismos como concentraciones esqueléticas autóctonas a paraúctonas, típicas de un ambiente de rampa media interna.

Desde el punto de vista geoquímico son escasos los trabajos realizados sobre estos depósitos (Carozzi *et al.*, 1981; Palma *et al.*, 1999, 2008; Gómez Dacal *et al.*, 2018). La Formación Chachao fue asignada al

Valanginiano temprano, en base a la Biozona andina de amonites de *Lissonia riveroi* y *Olcostephanus atherstoni* (Legarreta y Kozłowski, 1981; Palma y Lanés, 2001; Kietzmann et al., 2014).

Cuenca Austral

La Cuenca Austral es una extensión de territorio argentino elongado en sentido Norte-Sur, ubicado en el borde suroccidental de la placa Sudamericana. Comprende un área que supera los 230.000 km² y presenta un registro sedimentario de 8.000 m de espesor máximo (Peroni et al., 2002). Sus unidades sedimentarias se registran desde el Jurásico tardío al Cenozoico (Russo y Flores, 1972), poseen un potente espesor y están compuestas casi exclusivamente por material silicoclástico marino y continental, limitando la producción carbonática a bancos aislados de escaso desarrollo (Peroni et al., 2002).

El inicio de esta cuenca estuvo ligado a una fase extensional durante el Jurásico Tardío, cuando se acumuló una secuencia volcánica-sedimentaria conocida como Complejo El Quemado (Pankhurst et al., 2000). En el área de estudio, dicho Complejo se estructura formando hemigrábenes sobre los cuales se deposita, durante el intervalo Jurásico Tardío-Cretácico Inferior, el ciclo sedimentario Río Mayer (Arbe, 2002) (Fig. 2).

Formación Springhill. La Formación Springhill fue definida por Thomas (1949) como cuerpos de areniscas cuarzosas de origen marino. Apoya en paraconcordancia o discordancia sobre las rocas del Complejo El Quemado y sobre ella yacen de forma concordante las pelitas de la Formación Río Mayer (Kraemer y Riccardi, 1997; Richiano, 2012). Sus facies representan una amplia variabilidad de ambientes sedimentarios en toda la extensión de sus afloramientos. A pesar de esto, en el sector entre los Lagos Argentino y Viedma, solo se identifican con ambientes marinos de *shoreface* (Kraemer y Riccardi, 1997).

La Formación Springhill se depositó entre el Tithoniano temprano y el Tithoniano medio, edad acotada sobre la base de los géneros de amonites: *Choicensisphinctes erinoides*- *Aulacosphinctoides smithwoodwardi*- *Aspidoceras andinum* (Nullo et al., 1981; Kraemer y Riccardi, 1997; Richiano, 2012).

Formación Río Mayer. La Formación Río Mayer

fue definida por Hatcher (1897) como pizarras negras, muy duras pero fracturadas con abundantes amonites y representan, para el sector entre los lagos Argentino y Viedma, la depositación por decantación de material pelítico en un ambiente de plataforma externa (Richiano, 2012)

En el área de estudio, la Formación Río Mayer se apoya en concordancia sobre las vulcanitas del Complejo El Quemado y es cubierta de igual forma por la Formación Cerro Toro (Kraemer y Riccardi, 1997; Richiano, 2012). Su edad fue definida sobre la base de su contenido de amonites (*Berriasella* cf. *behrendseni*, *Jabronella* cf. *michaelis*, *Subthurmannia* sp. y *Phyllopachyceras aureliae*) y por la aparición de la fauna de *Belemnopsis* sp. (Richiano, 2012) como Berriasiano- Valanginiano temprano.

MATERIALES Y MÉTODOS

Tareas de campo

Tomando en cuenta estudios sedimentológicos y geoquímicos previos realizados por los mismos autores en ambas áreas de estudio (Gómez Dacal, 2018; Gómez Dacal et al., 2018, 2019), se relevó el perfil sedimentológico más representativo de cada sector, distinguiendo las mejores y más completas expresiones de las formaciones (Fig. 3).

En paralelo al relevamiento de perfiles se realizó un muestreo sistemático de material fósil con el objetivo de realizar diferentes estudios petrográficos y geoquímicos. Se seleccionaron veintisiete (27) muestras fósiles del género *Aetostreon* sp. correspondientes a los subambientes desde rampa externa proximal a rampa media proximal de las formaciones Vaca Muerta y Chachao en la Cuenca Neuquina (Fig. 3). A su vez, en la Cuenca Austral se recolectaron veintiún (21) muestras del género *Belemnopsis* sp. correspondientes al subambiente de plataforma externa de la Formación Río Mayer (Fig. 3). Dichos taxones fueron escogidos por su baja alteración tafonómica y su abundancia en sentido vertical. Los muestreos fueron monoespecíficos con la intención de que los datos de isótopos estables reflejen de forma fiel las características geoquímicas del agua de mar y eliminar errores asociados a su "factor vital". Asimismo, las conchillas de ambos organismos están compuestas por calcita con bajo contenido de magnesio (material menos susceptible a la diagénesis) y existe una extensa bibliografía

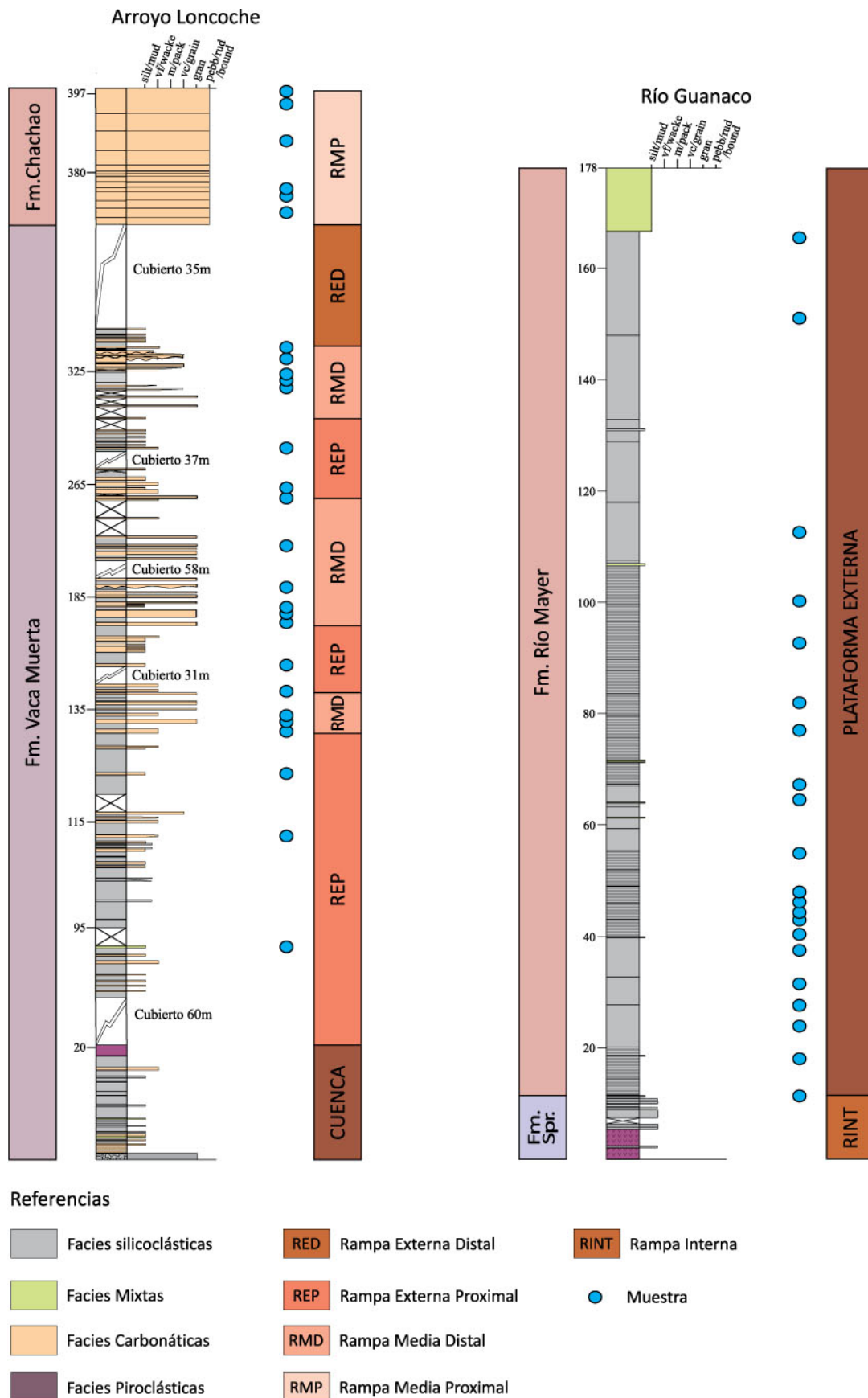


Figura 3. Perfiles sedimentológicos Arroyo Loncoche y Río Guanaco. En círculos azules se observa la posición de las muestras.
Figure 3. Sedimentary sections of the studied localities: Arroyo Loncoche and Río Guanaco. Blue circles: position of the samples.

Formación	Muestra	Descripción	La*	Ce*	Pr*	Nd*	Sm*	Eu*	Gd*	Tb*	Dy*	Y*	Ho*	Er*	Tm*	Yb*	Lu*	La/Lu	Y/Ho	Anomalía de La	Anomalía de Eu
Río Mayer	RG 33	<i>Belennopsis</i> sp.	0.004	0.002	0.003	0.004	0.008	0.014	0.012	0.010	0.012	0.026	0.011	0.013	0.011	0.010	0.024	0.15	61.84	12.94	1.60
	RG 32	<i>Belennopsis</i> sp.	0.002	0.002	0.002	0.003	0.007	0.013	0.009	0.009	0.011	0.019	0.011	0.014	0.016	0.017	0.039	0.06	46.02	12.56	1.67
	RG 31	<i>Belennopsis</i> sp.	0.005	0.003	0.003	0.004	0.006	0.009	0.010	0.009	0.010	0.018	0.009	0.012	0.011	0.012	0.028	0.18	52.97	11.82	1.35
	RG 29	<i>Belennopsis</i> sp.	0.014	0.008	0.011	0.013	0.017	0.028	0.021	0.024	0.018	0.050	0.020	0.017	0.027	0.014	0.032	0.43	66.49	1.80	1.45
	RG 28	<i>Belennopsis</i> sp.	0.020	0.011	0.016	0.020	0.024	0.040	0.037	0.030	0.032	0.072	0.030	0.030	0.026	0.022	0.051	0.40	65.89	2.04	1.56
	RG 27	<i>Belennopsis</i> sp.	0.004	0.002	0.004	0.005	0.010	0.035	0.023	0.031	0.053	0.152	0.062	0.082	0.081	0.078	0.180	0.02	66.56	22.27	2.03
	RG 26	<i>Belennopsis</i> sp.	0.014	0.011	0.015	0.020	0.027	0.039	0.046	0.043	0.052	0.100	0.048	0.060	0.061	0.073	0.169	0.08	56.92	3.57	1.20
	RG 25	<i>Belennopsis</i> sp.	0.013	0.007	0.011	0.016	0.027	0.032	0.028	0.025	0.027	0.035	0.021	0.022	0.020	0.017	0.038	0.34	45.58	4.12	1.22
	RG 24	<i>Belennopsis</i> sp.	0.004	0.003	0.004	0.006	0.010	0.014	0.013	0.010	0.010	0.018	0.008	0.010	0.007	0.007	0.016	0.27	56.47	20.03	1.40
	RG 23	<i>Belennopsis</i> sp.	0.006	0.004	0.006	0.008	0.018	0.024	0.016	0.013	0.013	0.028	0.011	0.012	0.009	0.008	0.019	0.32	67.39	5.00	1.48
	RG 22	<i>Belennopsis</i> sp.	0.044	0.025	0.032	0.039	0.051	0.091	0.072	0.061	0.073	0.128	0.075	0.097	0.110	0.139	0.322	0.14	46.51	2.59	1.67
	RG 21	<i>Belennopsis</i> sp.	0.014	0.009	0.014	0.019	0.030	0.050	0.041	0.034	0.036	0.071	0.031	0.031	0.027	0.025	0.057	0.25	63.37	4.82	1.60
	RG 20	<i>Belennopsis</i> sp.	0.028	0.022	0.026	0.033	0.045	0.060	0.073	0.073	0.093	0.120	0.073	0.120	0.134	0.166	0.382	0.07	44.64	2.19	1.09
	RG 19	<i>Belennopsis</i> sp.	0.090	0.048	0.060	0.075	0.083	0.075	0.167	0.170	0.262	0.753	0.332	0.546	0.766	1.160	2.678	0.03	61.86	3.08	0.68
	RG 18	<i>Belennopsis</i> sp.	0.002	0.002	0.002	0.003	0.007	0.013	0.009	0.009	0.011	0.019	0.011	0.014	0.016	0.017	0.039	0.06	46.02	12.56	1.67
	RG 17	<i>Belennopsis</i> sp.	0.010	0.006	0.009	0.011	0.018	0.028	0.022	0.020	0.024	0.049	0.023	0.027	0.029	0.030	0.069	0.15	58.75	2.66	1.54
	RG 10	<i>Belennopsis</i> sp.	0.009	0.015	0.022	0.026	0.030	0.110	0.041	0.033	0.035	0.043	0.030	0.031	0.026	0.023	0.053	0.17	39.01	0.73	3.51
	RG 9	<i>Belennopsis</i> sp.	0.014	0.011	0.015	0.020	0.027	0.039	0.046	0.043	0.052	0.100	0.048	0.060	0.061	0.073	0.169	0.08	56.92	3.57	1.20
	RG 8	<i>Belennopsis</i> sp.	0.008	0.005	0.007	0.010	0.033	0.035	0.028	0.022	0.024	0.038	0.023	0.025	0.024	0.025	0.058	0.14	45.38	13.47	1.18
	RG 6	<i>Belennopsis</i> sp.	0.015	0.011	0.014	0.019	0.035	0.053	0.046	0.035	0.036	0.064	0.029	0.031	0.024	0.025	0.057	0.26	61.01	5.45	1.52
Chachao	RG 4	<i>Belennopsis</i> sp.	0.007	0.005	0.007	0.010	0.032	0.028	0.021	0.018	0.020	0.030	0.018	0.021	0.019	0.021	0.050	0.14	45.59	4.51	1.03
	AL 119	<i>Aetostreon</i> sp.	0.004	0.002	0.003	0.004	0.004	0.005	0.006	0.004	0.004	0.006	0.004	0.005	0.004	0.004	0.010	0.38	42.83	3.54	1.31
	AL 116	<i>Aetostreon</i> sp.	0.014	0.008	0.009	0.010	0.014	0.012	0.019	0.010	0.014	0.014	0.010	0.011	0.004	0.009	0.021	0.64	36.67	2.16	0.93
	AL 112	<i>Aetostreon</i> sp.	0.005	0.004	0.004	0.005	0.005	0.005	0.008	0.002	0.007	0.006	0.003	0.004	0.000	0.004	0.001	4.99	57.03	1.37	1.15
	AL 111	<i>Aetostreon</i> sp.	0.022	0.016	0.017	0.017	0.018	0.020	0.027	0.023	0.024	0.031	0.027	0.030	0.029	0.032	0.074	0.30	31.46	1.35	1.02
	AL 110B	<i>Aetostreon</i> sp.	0.009	0.008	0.010	0.014	0.013	0.016	0.020	0.014	0.014	0.020	0.012	0.012	0.010	0.009	0.021	0.44	46.08	5.07	1.17
	AL 108B	<i>Aetostreon</i> sp.	0.048	0.031	0.038	0.047	0.050	0.058	0.075	0.057	0.060	0.103	0.058	0.069	0.169	0.060	0.139	0.35	48.44	2.35	1.11
	AL 100	<i>Aetostreon</i> sp.	0.046	0.029	0.032	0.040	0.037	0.056	0.065	0.048	0.054	0.121	0.053	0.064	0.157	0.056	0.129	0.35	62.36	3.16	1.39
Vaca Muerta	AL 98B	<i>Aetostreon</i> sp.	0.011	0.007	0.008	0.011	0.010	0.013	0.016	0.011	0.012	0.025	0.011	0.015	0.036	0.013	0.029	0.36	61.40	3.51	1.22
	AL 89B	<i>Aetostreon</i> sp.	0.027	0.018	0.023	0.031	0.033	0.040	0.053	0.041	0.045	0.090	0.043	0.051	0.043	0.042	0.096	0.28	56.27	3.09	1.11
	AL 88C	<i>Aetostreon</i> sp.	0.004	0.003	0.004	0.005	0.005	0.008	0.008	0.006	0.006	0.011	0.005	0.006	0.015	0.005	0.012	0.35	56.14	4.28	1.35
	AL 88	<i>Aetostreon</i> sp.	0.217	0.150	0.171	0.172	0.199	0.196	0.289	0.256	0.270	0.332	0.292	0.344	0.404	0.431	0.994	0.22	30.98	1.27	0.90

AL 83	<i>Aetostreon</i> sp.	0.064	0.046	0.052	0.069	0.070	0.102	0.102	0.102	0.072	0.077	0.167	0.071	0.085	0.210	0.075	0.172	0.37	64.23	3.33	1.44
AL 78	<i>Aetostreon</i> sp.	0.027	0.017	0.018	0.021	0.014	0.019	0.019	0.024	0.017	0.018	0.029	0.018	0.022	0.054	0.019	0.044	0.62	43.96	2.37	1.28
AL 76	<i>Aetostreon</i> sp.	0.026	0.020	0.024	0.032	0.029	0.041	0.041	0.046	0.032	0.033	0.056	0.028	0.034	0.085	0.030	0.070	0.37	54.07	3.26	1.37
AL 72	<i>Aetostreon</i> sp.	0.003	0.002	0.002	0.002	0.003	0.005	0.005	0.004	0.003	0.003	0.005	0.003	0.003	0.008	0.003	0.007	0.39	38.57	2.82	1.80
AL 68	<i>Aetostreon</i> sp.	0.127	0.069	0.087	0.086	0.095	0.106	0.106	0.126	0.102	0.106	0.132	0.112	0.122	0.139	0.147	0.339	0.37	32.33	1.39	1.09
AL 61B	<i>Aetostreon</i> sp.	0.039	0.025	0.034	0.043	0.038	0.043	0.043	0.062	0.045	0.046	0.102	0.041	0.048	0.039	0.038	0.087	0.45	67.75	2.55	1.06
AL 61	<i>Aetostreon</i> sp.	0.242	0.141	0.189	0.191	0.217	0.240	0.240	0.285	0.237	0.223	0.260	0.224	0.231	0.229	0.203	0.468	0.52	31.64	1.30	1.08
AL 60B	<i>Aetostreon</i> sp.	0.012	0.006	0.012	0.015	0.016	0.021	0.021	0.024	0.017	0.016	0.024	0.013	0.015	0.012	0.013	0.030	0.39	48.27	2.70	1.28
AL 54	<i>Aetostreon</i> sp.	0.002	0.001	0.002	0.002	0.007	0.019	0.019	0.004	0.003	0.003	0.004	0.002	0.002	0.003	0.002	0.004	0.55	46.33	2.33	3.50
AL 50	<i>Aetostreon</i> sp.	0.042	0.021	0.047	0.027	0.246	0.855	0.855	0.067	0.208	0.035	0.054	0.149	0.079	0.310	0.086	0.198	0.21	9.84	0.48	3.66
AL 44B	<i>Aetostreon</i> sp.	0.050	0.038	0.048	0.056	0.069	0.074	0.074	0.084	0.072	0.078	0.093	0.071	0.086	0.087	0.095	0.220	0.23	35.56	1.67	1.06
AL 44	<i>Aetostreon</i> sp.	0.030	0.014	0.028	0.036	0.035	0.045	0.045	0.054	0.039	0.042	0.070	0.037	0.044	0.038	0.041	0.095	0.31	51.84	2.34	1.23
AL 42B	<i>Aetostreon</i> sp.	0.106	0.051	0.099	0.125	0.114	0.168	0.168	0.177	0.124	0.126	0.224	0.107	0.123	0.106	0.112	0.259	0.41	57.00	2.23	1.43
AL 38	<i>Aetostreon</i> sp.	0.007	0.003	0.006	0.008	0.008	0.010	0.010	0.011	0.008	0.008	0.012	0.008	0.008	0.008	0.008	0.019	0.38	43.08	2.14	1.24
AL 33B	<i>Aetostreon</i> sp.	0.006	0.003	0.005	0.006	0.007	0.010	0.010	0.009	0.007	0.007	0.009	0.006	0.007	0.006	0.006	0.013	0.45	40.38	2.21	1.53
AL 22C	<i>Aetostreon</i> sp.	0.037	0.018	0.037	0.044	0.044	0.047	0.047	0.058	0.043	0.042	0.056	0.037	0.042	0.039	0.041	0.095	0.39	41.26	1.64	1.08

Vaca Muerta

sobre estudios isotópicos realizados en ejemplares de estas especies (Pirrie *et al.*, 2004; Aguirre Urreta *et al.*, 2008; Lazo *et al.*, 2008; Zakharov *et al.*, 2011; Gómez Peral *et al.*, 2012; entre otros).

De la totalidad de los ejemplares recogidos en el campo se confeccionaron secciones delgadas para microscopía de catodoluminiscencia, *chips* para microscopía electrónica de barrido y dos submuestras, una de 0,2 gr. para análisis de tierras raras y otra de 0,1 gr. para isótopos estables.

Análisis de microscopio

Los estudios de catodoluminiscencia fueron realizados mediante el empleo de un microscopio CITL Technosyn MKIII en el Centro de Investigaciones Geológicas (CONICET-UNLP). Adicionalmente, y con el objetivo de reconocer microtexturas originales, los *chips* obtenidos de todas las muestras, fueron cubiertos con Au y analizados mediante microscopía electrónica de barrido utilizando un equipo FEI Quanta 200 SEM en el Laboratorio de Investigaciones de Metalurgia Física (Facultad de Ingeniería -UNLP).

Geoquímica de tierras raras e itrio

Para la obtención de las concentraciones en partes por millón (ppm) de tierras raras e itrio, las submuestras en polvo fueron analizadas en los laboratorios de geoquímica del Centro de Investigaciones Geológicas (Tabla 1). En primer término, fueron disueltas en ácido nítrico al 5% durante 2-3 h, y posteriormente se analizaron utilizando un ICP-MS Perkin-Elmer equipado con un nebulizador concéntrico Meinhardt. La precisión y la reproducibilidad de todos los elementos analizados son mayores al 10%, según mediciones repetidas de estándares de calcita y dolomita.

Las concentraciones de REY fueron normalizadas con respecto al patrón *post-Archean Australian Shale* (PAAS, McLennan, 1989) y representadas con

Tabla 1. Valores normalizados de REY en partes por millón, anomalías de La, Gd y Eu y enriquecimientos relativos en HREY y MREY. Las muestras están ordenadas desde el techo hacia la base.

Table 1. Normalized values of REY in parts per million, anomalies of La, Gd and Eu and relative enrichments in HREY and MREY. The samples are ordered from top to base.

Formación	Muestra	Descripción	$\delta^{13}\text{C} \text{‰}$ VPDB	$\delta^{18}\text{O} \text{‰}$ VPDB
Río Mayer	RG 33	<i>Belemnopsis</i> sp.	-1.39	-1.72
	RG 32	<i>Belemnopsis</i> sp.	-0.96	-4.39
	RG 31	<i>Belemnopsis</i> sp.	-0.56	-2.01
	RG 29	<i>Belemnopsis</i> sp.	-1.11	-2.74
	RG 28	<i>Belemnopsis</i> sp.	-1.48	-7.35
	RG 27	<i>Belemnopsis</i> sp.	-1.09	-8.61
	RG 26	<i>Belemnopsis</i> sp.	-1.03	-4.31
	RG 25	<i>Belemnopsis</i> sp.	-0.88	-5.26
	RG 24	<i>Belemnopsis</i> sp.	-1.07	-2.42
	RG 23	<i>Belemnopsis</i> sp.	-1.22	-6.48
	RG 22	<i>Belemnopsis</i> sp.	-1.14	-2.92
	RG 21	<i>Belemnopsis</i> sp.	-1.77	-9.64
	RG 20	<i>Belemnopsis</i> sp.	-1.56	-9.03
	RG 19	<i>Belemnopsis</i> sp.	-0.94	-4.32
	RG 18	<i>Belemnopsis</i> sp.	-1.05	-3.73
	RG 17	<i>Belemnopsis</i> sp.	-0.85	-6.77
	RG 10	<i>Belemnopsis</i> sp.	-0.93	-5.61
	RG 9	<i>Belemnopsis</i> sp.	-1.05	-6.71
	RG 8	<i>Belemnopsis</i> sp.	-1.74	-9.57
	RG 6	<i>Belemnopsis</i> sp.	-0.46	-5.34
	RG 4	<i>Belemnopsis</i> sp.	-0.33	-6.37
Chachao	AL 119	<i>Aetostreon</i> sp.	0.91	-2.69
	AL 116	<i>Aetostreon</i> sp.	2.66	-2.92
	AL 112	<i>Aetostreon</i> sp.	1.87	-4.37
	AL 111	<i>Aetostreon</i> sp.	1.96	-3.55
	AL 110B	<i>Aetostreon</i> sp.	1.66	-3.12
	AL 108B	<i>Aetostreon</i> sp.	1.16	-5.8
Vaca Muerta	AL 100	<i>Aetostreon</i> sp.	-0.75	-2.28
	AL 98B	<i>Aetostreon</i> sp.	-0.43	-1.92
	AL 89B	<i>Aetostreon</i> sp.	-1.51	-2.05
	AL 88C	<i>Aetostreon</i> sp.	-2.01	-2.62
	AL 88	<i>Aetostreon</i> sp.	-4.51	-2.85
	AL 83	<i>Aetostreon</i> sp.	-3.21	-4.76
	AL 78	<i>Aetostreon</i> sp.	-2.11	-4.32
	AL 76	<i>Aetostreon</i> sp.	-0.84	-3.46
	AL 72	<i>Aetostreon</i> sp.	-2.14	-3.79
	AL 68	<i>Aetostreon</i> sp.	-2.08	-4.32
	AL 61B	<i>Aetostreon</i> sp.	0.12	-2.1
	AL 61	<i>Aetostreon</i> sp.	-0.12	-3.52
	AL 60B	<i>Aetostreon</i> sp.	0.04	-2.35
	AL 54	<i>Aetostreon</i> sp.	0.15	-2.41
	AL 50	<i>Aetostreon</i> sp.	-1.18	-2.58
	AL 44B	<i>Aetostreon</i> sp.	0.33	-2.1
	AL 44	<i>Aetostreon</i> sp.	0.04	-2.79
	AL 42B	<i>Aetostreon</i> sp.	-2.58	-2.7
	AL 38	<i>Aetostreon</i> sp.	-0.46	-2.73
	AL 33B	<i>Aetostreon</i> sp.	0.99	-4.06
	AL 22C	<i>Aetostreon</i> sp.	-0.2	-3.7

asterisco (*). Para poder evaluar de forma objetiva los patrones de REY, se calculó el enriquecimiento en tierras raras pesadas e itrio (HREY) a partir de la relación La/Lu. La anomalía de Y fue cuantificada en base a su proporción sin normalizar entre este elemento y el H (Y/Ho) (Tostevin *et al.*, 2016), mientras que las anomalías elementales de La y Eu fueron calculadas según los criterios de Frimmel, (2009): $\text{La/La}^* = \text{La} / (3\text{Pr} - 2\text{Nd})$ y $\text{Eu/Eu}^* = \text{Eu} / (0.67\text{Sm} + 0.33\text{Tb})$.

Geoquímica de isótopos estables

Los análisis para la cuantificación de isótopos estables de carbono y oxígeno (Tabla 2), fueron realizados en los laboratorios del Núcleo de Estudios Geoquímicos - Laboratorio de Isótopos Estáveis (NEG-LABISE) del Departamento de Geología, Universidad Federal de Pernambuco, Brasil.

Las muestras seleccionadas fueron tratadas con ácido ortofosfórico al 100% a 25°C durante un día. Posteriormente, se realizó la extracción de CO_2 en una línea de alto vacío, el gas liberado se analizó después de la limpieza criogénica con un espectrómetro de masas de doble entrada, colector triple SIRA II o Delta V Advantage. Los resultados se informaron en notación delta (δ) por mil (‰) en relación con el estándar VPDB. Las incertidumbres de las mediciones de isótopos fueron superiores a 0,1‰ para el carbono y 0,2‰ para el oxígeno, sobre la base de análisis múltiples de un estándar de laboratorio interno (BSC). Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ obtenidos se calibraron frente al estándar de carbonato NBS-19 de la Asociación Internacional de Energía Atómica internacionalmente aceptado.

RESULTADOS

Preservación del material

***Aetostreon* sp. (Cuenca Neuquina).** A escala microscópica, fue posible observar en las valvas dos tipos de microestructuras: foliada y “chalky”,

Tabla 2. Valores de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ en fósiles de *Aetostreon* sp. de la Cuenca Neuquina y *Belemnopsis* sp. de la Cuenca Austral. Las muestras están ordenadas desde el techo hacia la base.

Table 2. Values of $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ in fossils of *Aetostreon* sp. of the Neuquen Basin and *Belemnopsis* sp. of the Austral Basin. The samples are ordered from top to base.

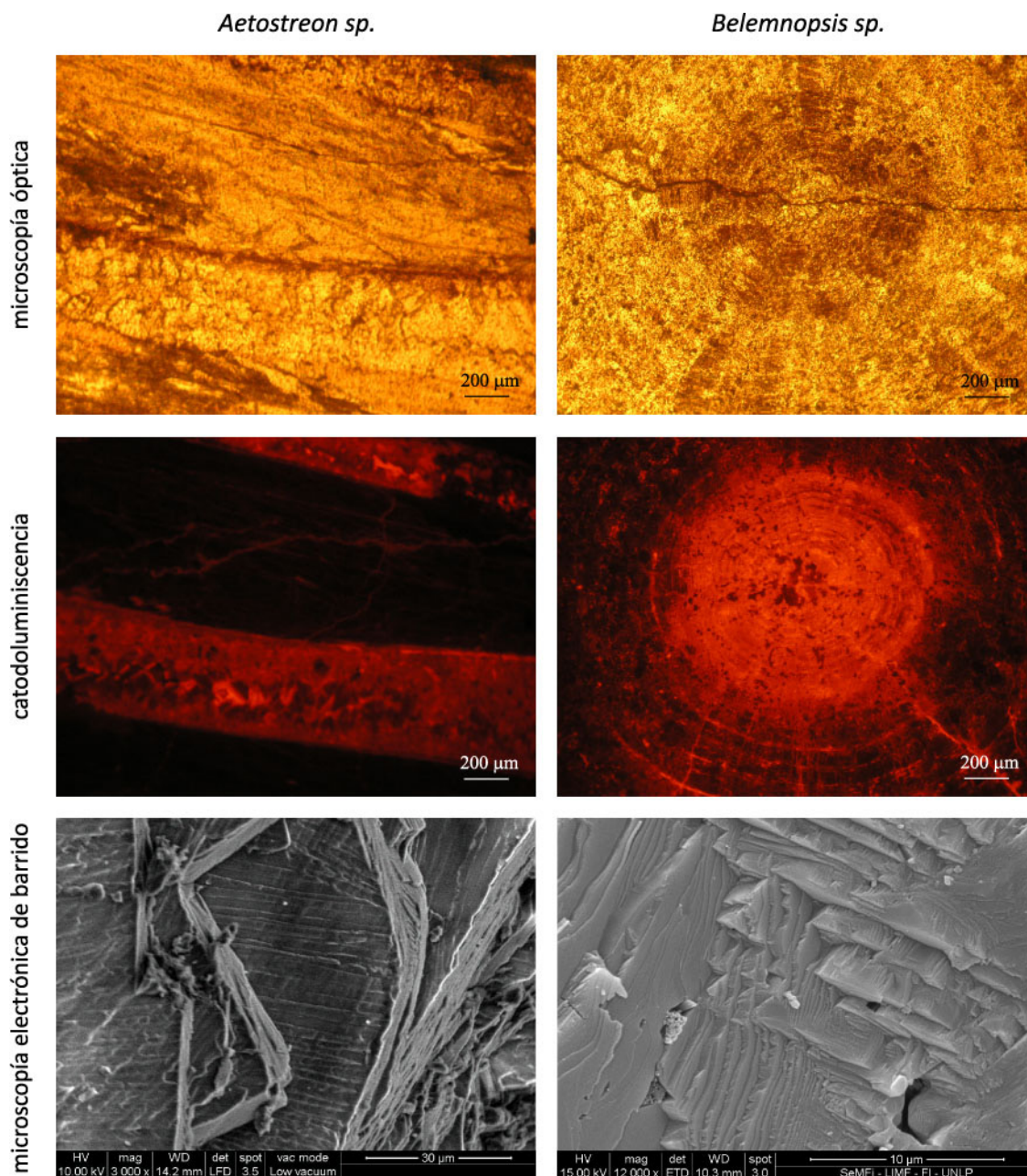


Figura 4. Ejemplares de *Aetostreon sp* y *Belemnopsis sp.* observados mediante microscopio óptico, de catodoluminiscencia y electrónico de barrido.

Figure 4. Selected samples of *Aetostreon sp* and *Belemnopsis sp.* observed by optical microscope, cathodoluminescence microscope and scanning electron microscope.

las cuales se combinan de diferentes maneras para conformar las capas de crecimiento de la ostra. En las imágenes tomadas mediante microscopía de catodoluminiscencia se observaron áreas luminiscentes y no luminiscentes, siendo las primeras coincidentes con las capas de tipo *chalky* y las últimas correspondientes al crecimiento de tipo foliado de las ostras (Fig. 4). La ausencia de luminiscencia en las capas foliadas sugiere

cantidades bajas de Mn (menos de 30 ppm de Mn, según Have y Heynen, 1985), las cuales se correlacionan con valores primarios para ostras del Jurásico- Cretácico (Jones *et al.*, 1994; Wierzbowski y Joachimski, 2007). La preservación de las cantidades originales de Mn evidenciaría el carácter primario de estas texturas.

Por otro lado, mediante el uso de un microscopio electrónico de barrido (MEB) se observó en detalle

el crecimiento foliado de las ostras (Fig. 4). En las microfotografías es posible apreciar la preservación de las microtexturas originales (superficies *smoothtextured*), hecho que se correlaciona con un alto grado de preservación de los restos fósiles (Korte y Hesselbo, 2011; Ullmann y Korte, 2015).

Belemnopsis sp. (Cuenca Austral). En los belemnites se distinguieron dos tipos de microtexturas principales: granular y prismática (Zakharov *et al.*, 2011). Ambas se caracterizan por sus fábricas cerradas, razón por la cual estos géneros poseen baja susceptibilidad ante los procesos diagenéticos y han sido utilizadas extensamente en la bibliografía para estudios isotópicos (Mc Arthur *et al.*, 2004; Price y Mutterlose, 2004; Price y Nunn, 2010; Li *et al.*, 2013; Ullman *et al.*, 2015).

En las microfotografías tomadas por catodoluminiscencia se observan sectores no luminiscentes y otros con una luminiscencia de color amarillo a naranja brillante. Casi la totalidad de los rostros de los belemnites son no luminiscentes (Fig. 4), pero presentan áreas con alta luminiscencia. Entre estas áreas suele encontrarse la línea apical y el alveolo, mientras que eventualmente se observan estilolitas y venas rellenas de calcita de bajo contenido de magnesio. La falta de luminiscencia se asocia a valores originales bajos de Mn (elemento activador) en este caso concordantes con los reportados en los belemnites del Jurásico- Cretácico (Mc Arthur *et al.*, 2004; Price y Nunn, 2010; Li *et al.*, 2013). La preservación dada por la baja concentración original de Mn en las valvas comprobaría la preservación de estos sectores de los efectos diagenéticos.

Mediante la utilización del microscopio electrónico de barrido (MEB), se observaron en detalle los sectores no luminiscentes. En las fotografías con alta definición es posible notar la preservación de las microtexturas granulares originales (Fig. 4), hecho que se correlaciona con el más bajo grado de alteración diagenética (Korte y Hesselbo, 2011; Zakharov *et al.*, 2011; Ullmann y Korte, 2015).

Tierras raras

Los valores de REY obtenidos, así como el cálculo de las anomalías se observan en la Tabla 1, de igual forma, han sido graficados de manera de observar el valor normalizado de cada elemento en relación con los elementos vecinos (Fig. 5).

En todas las muestras estudiadas se observa un enriquecimiento en HREY con respecto a las tierras raras livianas e itrio (LREY). En el perfil Río Guanaco de la Cuenca Austral este enriquecimiento es aún mayor, ya que los valores de la relación La/Lu son en general menores a 0,20. En la Cuenca Neuquina, por otro lado, los valores de La/Lu se encuentran, en su gran mayoría, entre 0,20 y 0,60, marcando un enriquecimiento en HREY de menor escala que el de la Cuenca Austral.

Los valores de Y/Ho oscilan entre 30 y 70, mientras que las anomalías de Eu se encuentran entre 1 y 2, para las secciones estudiadas. Aunque los resultados obtenidos son similares en ambas cuencas, es posible observar mayor cantidad de valores superiores a 60 de Y/Ho y mayores a 1,45 de anomalías de Eu en el perfil Río Guanaco.

En el caso de la anomalía de La existen valores positivos en las dos secciones estudiadas (Tabla 1). En la Cuenca Neuquina los resultados oscilan entre 1 y 3, mientras que para la Cuenca Austral, estas anomalías son más evidentes, con valores que llegan hasta 20.

Isótopos estables

Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ (Tabla 2) fueron representados en curvas paralelamente a los perfiles sedimentarios para comparar los segmentos de igual edad en las dos cuencas estudiadas (Fig. 6).

En la Cuenca Neuquina, los valores del $\delta^{13}\text{C}$ para el intervalo Tithoniano temprano (Biozona andina de amonites de *Virgatospinctes andensis*) hasta Valanginiano temprano (Biozona andina de amonites de *Neocomites wichmanni*) corresponden a la Formación Vaca Muerta, y van desde -4,93 a $\sim 1\%$ VPDB. En el tramo correspondiente a la Formación Chachao se registra una excursión positiva con valores que oscilan entre 1,7 y 2,7 $\%$ VPDB para el Valanginiano temprano (Biozona andina de amonites de *Lissonia riveroi* y *Olcostephanus atherstoni*). Hacia el sector cuspidal del perfil se observa un descenso en la proporción de ^{13}C , retomando a los valores característicos del sector inferior (Fig. 6).

Las curvas representadas por los valores de $\delta^{18}\text{O}$, por otro lado, se encuentran entre 0 y -5% VPDB para el tramo del perfil correspondiente a la Formación Vaca Muerta, donde además se observan tendencias verticales que copian el comportamiento de las

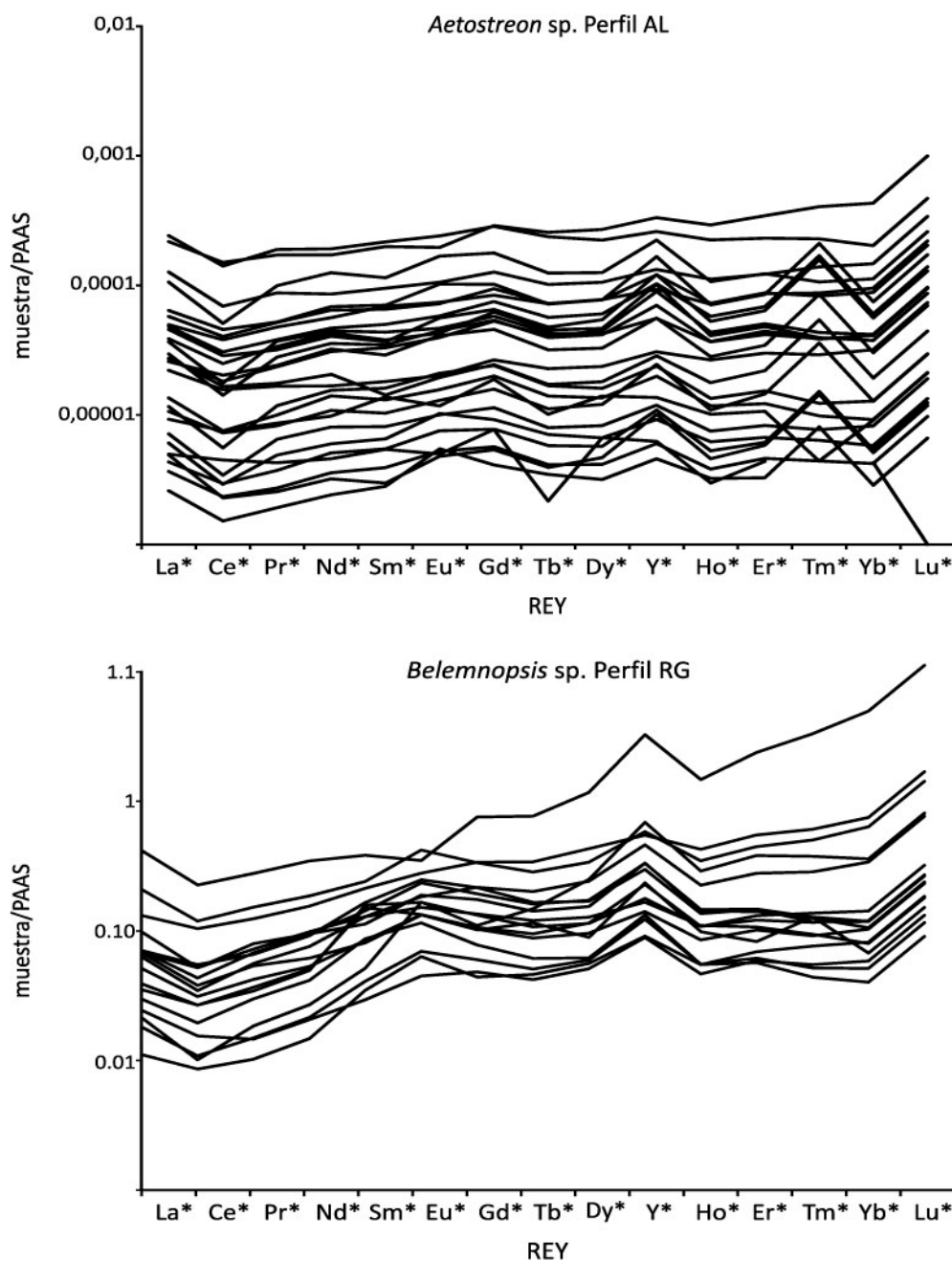


Figura 5. Esquema de abundancia de las tierras raras e itrio. Arriba, muestras de *Aetostreon* sp de la Cuenca Neuquina; abajo, muestras de *Belemnopsis* sp de la Cuenca Austral.
Figure 5. PAAS-normalized REY distribution from belemnite samples of Austral Basin and oyster samples of Neuquén Basin.

curvas de $\delta^{13}\text{C}$. En el sector cuspidal que corresponde a la Formación Chachao, los valores de $\delta^{18}\text{O}$ oscilan entre 0 y -5‰VPDB. El comportamiento de la curva no coincide con el mostrado por el $\delta^{13}\text{C}$ (Fig. 6), ya que no se observan tendencias positivas hacia el sector de la Biozona de *Olcostephanus atherstoni*.

En la Cuenca Austral, por otro lado, los valores de $\delta^{13}\text{C}$ para el intervalo Tithoniano temprano hasta Valanginiano temprano oscilan entre -0,3 y -2‰VPDB. Hacia el tope de la sección, en el sector del perfil correspondiente al Valanginiano inferior los valores alcanzan -0,5‰VPDB (Fig. 6).

Los valores de $\delta^{18}\text{O}$, por otro lado, oscilan entre 0 y -10‰VPDB, siendo más amplio el rango de los mismos en el sector inferior que en el superior. Las tendencias generales observadas en las curvas de $\delta^{18}\text{O}$ acompañan el comportamiento de las de $\delta^{13}\text{C}$ (Fig. 6).

DISCUSIÓN

En primer término, es importante destacar que las muestras de *Aetostreon* sp. y *Belemnopsis* sp. seleccionadas para los análisis poseen un

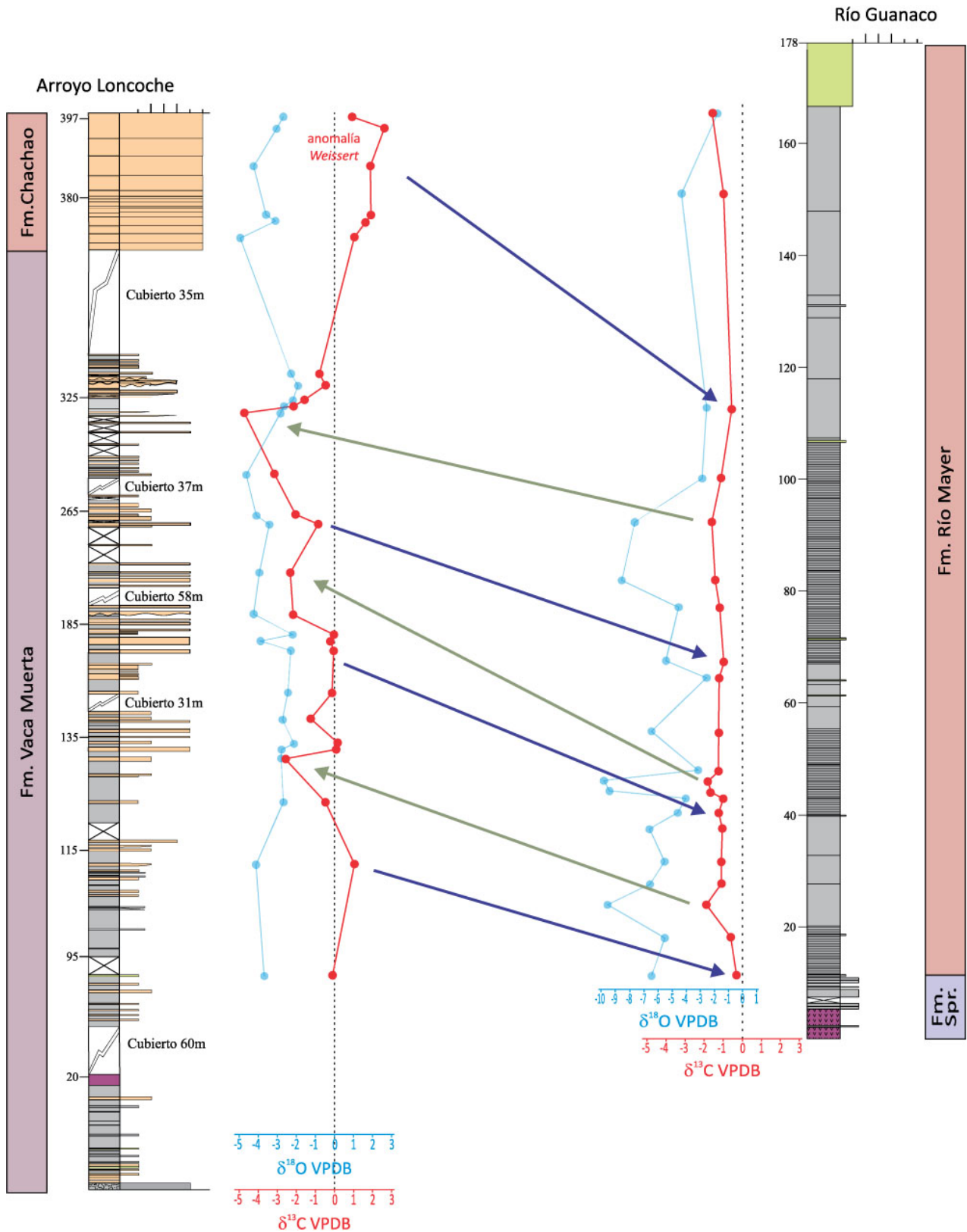


Figura 6. Curvas quimioestratigráficas de carbono y oxígeno de los perfiles Arroyo Loncoche (modificado de Gómez Dacal *et al.*, 2018) y Río Guanaco. Las flechas azules indican incrementos en la relación de $\delta^{13}\text{C VPDB}$, mientras que las flechas verdes indican decrecimientos de la misma.

Figure 6. Carbon and oxygen chemostratigraphic curves of the Arroyo Loncoche (modified from Gómez Dacal *et al.*, 2018) and Río Guanaco sedimentary sections. Blue arrows show increment in $\delta^{13}\text{C VPDB}$ ratio, while the green arrows show decrement in this ratio.

buen estado de preservación cotejado mediante catodoluminiscencia y microscopía electrónica de barrido. En este sentido, considerando que los organismos estudiados precipitaron sus conchillas externas e internas en equilibrio con el ambiente, el estudio de sus patrones de REY e isótopos estables de carbono permitiría conocer las características geoquímicas originales del mar en el cual vivieron.

Los subambientes marinos, presentan distintas signatures geoquímicas de acuerdo con la profundidad de sus aguas (Fig. 7). El presente caso de estudio ha permitido establecer que los ambientes más profundos (caracterizados por la fauna de belemnites estudiados en el subambiente de plataforma externa de la Formación Río Mayer en la Cuenca Austral), presentan un enriquecimiento superior en HREY y mayores valores de Y/Ho y de las anomalías en Y, La y Eu que los registrados en ambientes relativamente más someros (representados por las ostras estudiadas en los subambientes de rampa externa proximal a rampa media proximal de las Formaciones Vaca Muerta y Chachao en la Cuenca Neuquina). Además, las curvas quimioestratigráficas de carbono presentan valores más negativos y con variaciones más sutiles cuanto más profundos son los depósitos.

Para el caso de las REY, el cambio de la signature geoquímica estaría relacionado con la cercanía a las áreas de aporte sedimentario continental. Las REY llegan a las cuencas oceánicas a través de los ríos, razón por la cual, ambientes costeros como estuarios, deltas o playas poseen mayores concentraciones de REY que los sectores marinos profundos. Nothdurft *et al.* (2004) comprobaron que el pasaje desde patrones típicos de ríos a patrones de mar se da de forma progresiva y que es posible observar un descenso paulatino en el valor de REY en una transecta desde el continente hacia el océano abierto, sumado a un enriquecimiento relativo en las HREY y la acentuación de las anomalías de Y, La y Eu (Nothdurft *et al.*, 2004; Lawrence *et al.*, 2006; Tostevin *et al.*, 2016).

En el caso de las curvas quimioestratigráficas de carbono, la forma de las mismas estaría relacionada principalmente con la productividad primaria, que ocurre mayoritariamente en la superficie del océano. El carbono allí generado es exportado desde la superficie hacia el océano profundo mediante un mecanismo conocido como “bomba biológica de carbono” (Hilting *et al.*, 2008). El océano profundo se

convierte en un depósito para la producción primaria exportada, o flujo de carbono orgánico, que en parte se remineraliza, enriqueciendo las profundidades del océano en ^{12}C . Esto último permite explicar los valores de $\delta^{13}\text{C}$ registrados en los belemnites en la Cuenca Austral, los que, muestran una curva con tenores negativos y cambios sutiles como el producto de la precipitación de carbonato en condiciones profundas. En la Cuenca Neuquina, en tanto, los valores obtenidos de las ostras provienen de sectores más someros que los de la Cuenca Austral, donde la mayor productividad primaria condiciona los datos isotópicos, generando curvas de $\delta^{13}\text{C}$ con mayor amplitud en sus valores absolutos y valores en general más positivos.

Adicionalmente, dentro de la sección estudiada en la Cuenca Neuquina (Fig. 6) es posible observar cómo los valores de $\delta^{13}\text{C}$ correspondientes a la Formación Vaca Muerta (rampa externa proximal a rampa media distal) son en general más negativos que los observados en la Formación Chachao (rampa media proximal). Este hecho, podría estar relacionado al proceso de la “bomba biológica de carbono”, ya que las facies de la Formación Vaca Muerta son relativamente más profundas que las de Chachao. Por otro lado, dicho aumento en el contenido de $\delta^{13}\text{C}$, podría responder también a un control de carácter global, ya que en dichos depósitos se ha registrado la anomalía isotópica positiva del carbono del Valanginiense (Gómez Dacal *et al.*, 2018), también conocida como anomalía *Weissert* (Erba *et al.*, 2004). La presencia de esta anomalía global, no invalidaría la acción de la bomba biológica de carbono, ya que a partir de la muy buena correlación de las curvas quimioestratigráficas (Fig. 6), una anomalía más tenue puede también ser reconocida hacia el tope de la sección Río Guanaco en la Cuenca Austral (Gómez Dacal, 2018). Conocer en detalle la relación entre anomalías de carácter global, como la anomalía *Weissert*, con procesos que modifican las señales isotópicas, tales como la bomba biológica, representan un importante desafío para futuros estudios en la temática.

CONCLUSIONES

Los resultados del presente estudio han permitido extraer las siguientes conclusiones:

- Los análisis de catodoluminiscencia y microscopía electrónica de barrido permitieron reconocer un

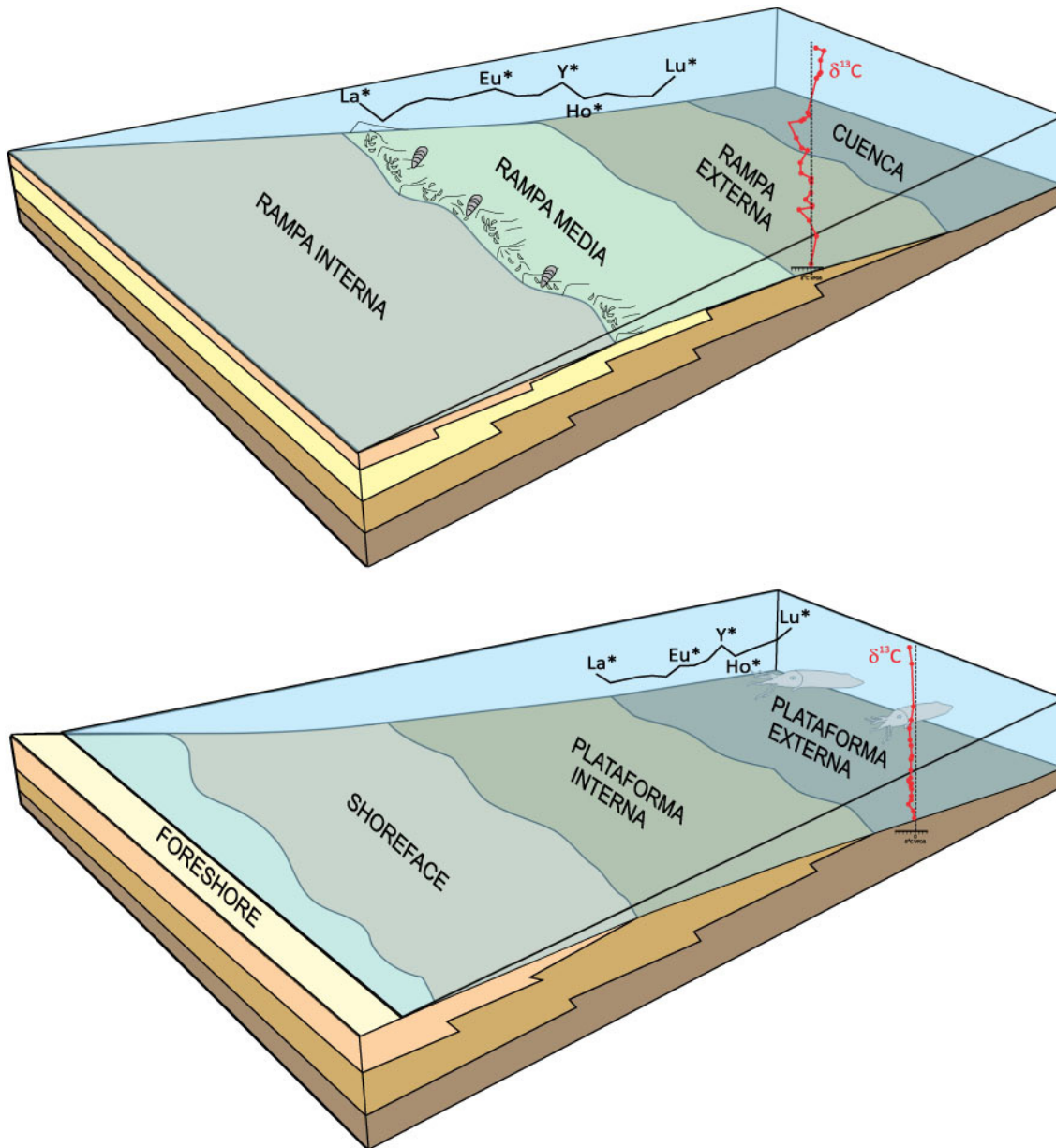


Figura 7. Integración del esquema paleoambiental con las curvas quimioestratigráficas y el promedio de las REY para cada perfil. Arriba, modelo de rampa mixta de la Cuenca Neuquina; abajo, plataforma silicoclástica de la Cuenca Austral. Nota: la curva quimioestratigráfica de la Cuenca Neuquina está ubicada en lo que se considera una posición media del sistema.

Figure 7. Integration of the paleoenvironmental scheme with the chemostratigraphic curves and the REY average for each section. Above, mixed ramp of the Neuquen Basin; below, siliciclastic platform of the Austral Basin. Note: the chemostratigraphic curve of the Neuquén Basin is located in what is considered to be an average position of the system.

alto grado de preservación para las muestras de *Aetostreon* sp. y *Belemnopsis* sp. seleccionadas.

- Se asume que los organismos precipitaron sus conchillas en equilibrio con el mar que los rodea, preservando su signatura isotópica. En la Cuenca Neuquina, las ostras acumuladas en un ambiente marino relativamente somero, se caracterizan por valores positivos de $\delta^{13}\text{C}$ cuyas variaciones son

bien marcadas. Por el contrario, los belemnites de cuenca Austral de ambiente más profundo muestran valores bajos a negativos de $\delta^{13}\text{C}$ con escasa variabilidad vertical.

- Se confirma que los estudios geoquímicos en fósiles marinos brindan tendencias marcadas relacionadas con las paleopropundidades.
- Los belemnites, cuyo hábitat y proceso de

acumulación acaeció en un ambiente marino más profundo (plataforma externa) de la Cuenca Austral, se caracterizan por un enriquecimiento en HREY (valores más elevados de Y/Ho) y de las anomalías de Y, La y Eu en comparación con los registrados en las ostras de la Cuenca Neuquina, acumuladas en ambientes marinos más someros (rampa externa proximal a rampa media proximal).

- Se ha podido establecer que el contenido de REY e isótopos estables en el agua de mar en las cuencas Neuquina y Austral durante el lapso Berriasiano-Valanginiense varió sistemáticamente con la profundidad, y estaría relacionado con la cercanía a las fuentes de aporte de material sedimentario y con la bioproductividad.
- La incursión positiva en los valores de $\delta^{13}\text{C}$ registrados hacia el tope de la sección Arroyo Loncoche (Formación Chachao) se asocia a la sobreimposición del proceso de la “bomba biológica de carbono” con la anomalía de carácter global conocida como anomalía *Weissert*.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Dr. D. Poiré por el financiamiento de las tareas de campo y sus valiosos comentarios, a la Dra. M.S. Raigemborn y a la Lic. A. Borya por su asistencia en las tareas de catodoluminiscencia y a la Dra. A. Cereceda por su ayuda con las labores de campo. También se agradece a todo el personal del laboratorio NEG- LABISE, Departamento de Geología, Universidad Federal de Pernambuco, Recife, Brasil. Este trabajo fue realizado en el marco de la beca doctoral otorgada por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICET) al Dr. Alejandro Gómez Dacal y fue financiado por los proyectos LAS (PIP 112-201101-00322), DGP (PIP 112-201501- 00866) y LEGP (PIP-0134 y PICT Pres. BID 2012).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguirre-Urreta, M.B., G.D. Price, A.H. Ruffell, D.G. Lazo, R.M. Kalin, N. Ogle y P.F. Rawson, 2008. Southern Hemisphere Early Cretaceous (Valanginian-Early Barremian) carbon and oxygen isotope curves from the Neuquén Basin, Argentina. *Cretaceous Research* 29:87-99.
- Aguirre-Urreta, M.B., D.G. Lazo, M. Griffin, V.V. Vennari, A.M. Parras, C. Cataldo, R. Garberoglio y L. Luci, 2011. Megainvertebrados del Cretácico y su importancia bioestratigráfica. En H.A., Leanza, C. Arregui, O. Carbone, J.C. Danieli y J.M. Vallés (Eds), *Geología y Recursos Naturales de la Provincia del Neuquén*, 465-488.
- Armstrong, H.A., D.G. Pearson y M. Griseelin, 2001. Thermal effects on rare earth element and strontium isotope chemistry in single conodont elements. *Geochimica et Cosmochimica* 65(3):35-441.
- Arbe, H.A., 2002. Análisis estratigráfico del Cretácico de la Cuenca Austral. En M.J. Haller (Ed.), *Geología y Recursos Naturales de Santa Cruz. Relatorio del Decimoquinto Congreso Geológico Argentino*, 103-128.
- Bertram, C.J., H. Elderfield, R.J. Aldridge y S.C. Morris, 1992. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and REEs in Silurian phosphatic fossils. *Earth and Planetary Science Letters*, 113(1):239-249.
- Brand, U. y J. Veizer, 1980. Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system—1: trace elements. *Journal of Sedimentary Petrology* 51(3):987-997.
- Carozzi, A.V., F. Berkowski, M. Rodríguez, M. Sanckes, M y T. Vonesht, 1981. Estudio de microfacies de la Formación Chachao (Valanginiense), Provincia de Mendoza. *Actas del VIII Congreso Geológico Argentino* 2:545-565.
- Digregorio, J.H. y M.A. Uliana, 1980. Cuenca Neuquina. En J.C.M. Turner (Ed.), *Geología Regional Argentina*. Academia Nacional de Ciencias, Córdoba, 439-506.
- Doyle, P., D.G. Poiré, L.A. Spalletti, D. Pirrie, P.Brenchley y S.D. Matheos, 2005. Relative oxygenation of the Tithonian-Valanginian Vaca Muerta- Chachao formations of the Mendoza Shelf, Neuquén Basin, Argentina. En G.D. Veiga, G.D., L.A. Spalletti, J.A. Howell, E. Schwarz (Eds.), *The Neuquén Basin, Argentina: a Case Study in Sequence Stratigraphy and Basin Dynamics*. Geological Society, London, Special Publication 252:185-206.
- Erba, E., A. Bartolini y R.L. Larson, 2004. Valanginian Weissert oceanic anoxic event. *Geology* 32:149-152.
- Frimmel, H.G., 2009. Trace element distribution in Neoproterozoic carbonates as palaeoenvironmental indicator. *Chemical Geology* 258:338-353.
- Girard, C. y C. Lécuyer, 2002. Variations in Ce anomalies of conodonts through the Frasnian/Famennian boundary of Poland (Kowala-Holy Cross Mountains): implications for the redox state of seawater and biodiversity. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 181(1):299-311.
- Gómez Dacal, A.R., 2018. Petrología, geoquímica y diagénesis de sedimentitas y fósiles carbonáticos del Jurásico superior - Cretácico inferior de las Cuencas Neuquina y Austral, Argentina. Tesis doctoral, Universidad Nacional de La Plata, 299 pp.
- Gómez Dacal, A.R., L.E. Gómez Peral, L.A. Spalletti, A.N. Sial, A. Siccardi y D.G. Poiré, 2018. First record of the Valanginian positive carbon isotope anomaly in the Mendoza shelf, Neuquén Basin, Argentina: Paleoclimatic implications. *Andean Geology* 45(2):111-129.
- Gómez Dacal, A.R., S.M. Richiano, L.E. Gómez Peral, L.A. Spalletti, A.N. Sial y D.G. Poiré, 2019. Evidence of warm seas in high latitudes of the southern South America during the lower Cretaceous. *Cretaceous Research* 95:8-20.
- Gómez Peral, L.E., E. Schwarz, A.N. Sial y L.A. Spalletti, 2012. Palaeo-proxies recording primary signature of C-O isotope data from the Valanginian Mulichinco Formation, Neuquén Basin, Argentina: First results. 8° Simposio Sudamericano de Geología Isotópica, Medellín, Colombia, CD Actas.
- Gómez-Peral, L.E., Arrouy, M.J., Poiré, D.G. y C.E. Cavarozzi, 2019. Redox-sensitive trace element distribution in the Loma

- Negra Formation in Argentina: The record of an Ediacaran oxygenation event. *Precambrian Research* <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2019.105384>
- Grandjean, P., H. Cappetta y F. Albarède**, 1988. The Re and ϵ Nd of 40–70 Ma old fish debris from the west-African platform. *Geophysical Research Letters* 15(4):389-392.
- Groeber, P.**, 1946. Observaciones Geológicas a lo largo del meridiano 70°. Asociación Geológica Argentina, Reimpresiones 1:1-174.
- Hatcher, J.B.**, 1897. On the geology of Southern Patagonia. *American Journal of Science* 4(23):327-354.
- Hernández-Ocaña, M.I., S.A. Quiroz-Barroso y F. Sour-Tovar**, 2015. Tafonomía y paleoecología de las ostras de la Formación San Juan Raya, Aptiense del sureste de Puebla, Mexico. *Boletín Geológico y Minero* 126(1):37-62.
- Hilting, A.K., L.R. Kump y T.J. Bralower**, 2008. Variations in the oceanic vertical carbon isotope gradient and their implications for the Paleocene–Eocene biological pump. *Paleoceanography and Paleoclimatology* doi:10.1029/2007PA001458
- Howell, J.A., E. Schwarz, L.A. Spalletti y G.D. Veiga**, 2005. The Neuquén Basin: an overview. En G.D. Veiga, L.A. Spalletti, J.A. Howell y E. Schwarz, (Eds.), *The Neuquén Basin, Argentina: a Case Study in Sequence Stratigraphy and Basin Dynamics*. Geological Society, London, Special Publication 252:1-14.
- Jarvis, I.**, 1980. Palaeobiology of Upper Cretaceous belemnites from the phosphatic chalk of the Anglo-Paris Basin. *Palaeontology* 23(4):889-914.
- Johannesson, K.H., K. Telfeyan, D.A. Chevis, B.E. Rosenheim y M.I. Leybourne**, 2014. Rare earth elements in stromatolites—1. Evidence that modern terrestrial stromatolites fractionate rare earth elements during incorporation from ambient waters. *Evolution of Archean Crust and Early Life*. Springer, Netherlands, 85-411.
- Kemp, R.A. y C.N. Trueman**, 2003. Rare earth elements in Solnhofen biogenic apatite: geochemical clues to the palaeoenvironment. *Sedimentary Geology* 155(1):109-127.
- Kietzmann, D.A., R.M. Palma y G.S. Bressan**, 2008. Facies y microfacies de la rampa Tithoniana–Berriasiana de la Cuenca Neuquina (Formación Vaca Muerta) en la sección del Arroyo Loncoche - Malargüe, Provincia de Mendoza. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 63:696-713.
- Kietzmann, D.A. y R.M. Palma**, 2009. Tafofacies y biofacies de Formación Vaca Muerta en el sector surmendocino de la Cuenca Neuquina: implicancias paleoecológicas, sedimentológicas y estratigráficas. *Ameghiniana* 46:321-343.
- Kietzmann, D.A., R.M. Palma, A.C. Riccardi, J. Martín-Chivelet y J. López-Gómez**, 2014. Sedimentology and sequence stratigraphy of a Tithonian – Valanginian carbonate ramp (Vaca Muerta Formation): A misunderstood exceptional source rock in the Southern Mendoza area of the Neuquén. *Sedimentary Geology* 302: 64-86.
- Kietzmann, D.A., R.M. Palma, M. Paula y I. Llanos**, 2015. Cyclostratigraphy of an orbitally-driven Tithonian–Valanginian carbonate ramp succession, Southern Mendoza, Argentina: Implications for the Jurassic–Cretaceous boundary in the Neuquén Basin. *Sedimentary Geology* 315:29-46.
- Korte, C., S.P. Hesselbo, H.C. Jenkyns, R.E.M. Rickaby, y C. Spötl**, 2009. Palaeoenvironmental significance of carbon and oxygen isotope stratigraphy of marine Triassic–Jurassic boundary sections in SW Britain. *Journal of the Geological Society* 166:431-445.
- Korte, C. y S.P. Hesselbo**, 2011. Shallow marine carbon and oxygen isotope and elemental records indicate icehouse-greenhouse cycles during the Early Jurassic. *Paleoceanography and Paleoclimatology* 26:1-18.
- Kraemer, P.E. y A.C. Riccardi**, 1997. Estratigrafía de la región comprendida entre los lagos Argentino y Viedma (49°40' – 50°10' LS), Provincia de Santa Cruz. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 52(3):333-360.
- Larriestra, C. y R. Merino**, 2014. High Resolution Non-Destructive Chemostratigraphy of Vaca Muerta Fm: New Evidences of Black Shale Sedimentology Features. *American Association of Petroleum Geologists, Annual Convention and Exhibition*, Houston, Article 1840115.
- Lazo, D.G., M.B. Aguirre-Urreta, G.D. Price, P.F. Rawson, A.H. Ruffell y N. Ogle**, 2008. Palaeosalinity variations in the Early Cretaceous of the Neuquén Basin, Argentina: Evidence from oxygen isotopes and palaeoecological analysis. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 260:477-493.
- Leanza, H.A., H. Marchese y J. Riggi**, 1977. Estratigrafía del Grupo Mendoza con especial referencia a la Formación Vaca Muerta entre los paralelos 35° y 40° L.S., Cuenca Neuquina-Mendocina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 32(3):190-208.
- Leanza, H.A.**, 1981. Faunas de ammonites del Jurásico Superior y Cretácico Inferior de América del Sur, con especial consideración de la Argentina. En W. Volkheimer, E. Musacchio, (Eds.), *Cuencas sedimentarias del Jurásico y Cretácico de América del Sur* 2,559-597.
- Lécuyer, C., P. Grandjean, J.A. Barrat, J. Nolvak, C. Emig, F. Paris y M. Robardet**, 1998. $\delta^{18}\text{O}$ and REE contents of phosphatic brachiopods: a comparison between modern and lower Paleozoic populations. *Geochimica et Cosmochimica* 62(14):2429-2436.
- Lécuyer, C., B. Reynard y P. Grandjean**, 2004. Rare earth element evolution of Phanerozoic seawater recorded in biogenic apatites. *Chemical Geology* 204(1):63-102.
- Legarreta, L. y M.A. Uliana**, 1991. Jurassic–Cretaceous marine oscillations and geometry of back-arc basin fill, central Argentine Andes. *Internacional Association of Sedimentology, Special Publication* 12:429-450.
- Li, Q., J.M. McArthur, P. Doyle, N. Janssen, M.J. Leng, W. Müller y S. Reboulet**, 2013. Evaluating Mg/Ca in belemnite calcite as a palaeo-proxy. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 388:98-108.
- Mc Arthur, J.M., J. Mutterlose, G.D. Price, P.F. Rawson, A.H. Ruffell y M.F. Thirlwall**, 2004. Belemnites of Valanginian, Hauterivian and Barremian age: Sr-isotope stratigraphy, composition ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, Na, Sr, Mg), and palaeo-oceanography. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 202(3-4):253-272.
- Mitchum, R.M. y M.A. Uliana**, 1986. Seismic Stratigraphy of Carbonate Depositional Sequences, Upper Jurassic - Lower Cretaceous, Neuquén Basin, Argentina. En B.R. Bero y D.G. Woolverton (Eds.), *Seismic stratigraphy: an integrated approach to hydrocarbon exploration*. American Association of Petroleum Geologists, Memoir 39:255-274.
- Mombrú, C.A., F. Bettini y J. Vazquez**, 1976. Significado estratigráfico y sedimentología de las acumulaciones biocarbonáticas del Cretácico inferior surmendocino. *Actas del VI Congreso Geológico Argentino*, Bahía Blanca 1:685-700.
- Mombrú, C.A., M.A. Uliana y F. Bercowski**, 1978. Estratigrafía y sedimentología de las acumulaciones biocarbonáticas del Cretácico inferior Surmendocino. *VII Congreso Geológico*

- Argentino, Neuquén 1:685-700.
- Nawratil, A., H. Gómez y C. Larriestra**, 2012. Key tools for black shales evaluation: geostatistics and inorganic geochemistry applied to Vaca Muerta Formation, Neuquén Basin, Argentina. *American Association of Petroleum Geologists, International Conference & Exhibition*, Singapur, Article 41028.
- Nothdurft, L.D., G.E. Webb y B.S. Kamber**, 2004. Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning Basin, Western Australia: confirmation of a seawater REE proxy in ancient limestones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68:263-283.
- Nullo, F.E., C.A. Proserpio y G. Blasco de Nullo**, 1981. El Cretácico de la Cuenca Austral entre el Lago San Martín y Río Turbio. En W. Volkheimer y E.A. Mussachio (Eds.), *Cuencas Sedimentarias del Jurásico y Cretácico de América del Sur*, 181-220.
- Nunn, E.V. y G.D. Price**, 2010. Late Jurassic (Kimmeridgian–Tithonian) stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) and Mg/Ca ratios: new palaeoclimate data from Helmsdale, northeast Scotland. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 292:325-335.
- Olivier, N. y M. Boyet**, 2006. Rare earth and trace elements of microbialites in upper Jurassic coral- and sponge-microbialite reefs. *Chemical Geology*, 230(1):105-123.
- Palma, R.M., S. Lanés, P. Miretzky y A.M. Fazio**, 1999. Evidencias geoquímicas y neomorfismo en rocas de la Formación Chachao (Valanginiano)-anticlinal Malargüe, Mendoza. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 54:248-256.
- Palma, R.M. y S. Lanés**, 2001. Shell bed stacking patterns in the Chachao Formation (Early Valanginian) in Malargüe area, Mendoza province, Neuquén Basin-Argentina. *Carbonates and Evaporites* 16:168-180.
- Palmer, M.R.**, 1985. Rare earth elements in foraminifera tests. *Earth and Planetary Science Letters* 73(2):285-298.
- Pankhurst, R.J., T.R. Riley, C.M. Fanning y S.P. Kelley**, 2000. Episodic silicic volcanism in Patagonia and Antarctic Peninsula: Chronology of magmatism associated with the break-up of Gondwana. *Journal of Petrology* 41:605-625.
- Peroni, G., M. Cagnolatti y M. Pedrazzini**, 2002. Cuenca Austral: marco geológico y reseña histórica de la actividad petrolera. En M. Schiuma, G. Hinterwimmer, G. Vergani (Eds.), *Rocas Reservorio de las Cuencas Productivas Argentinas*. V Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, Mar del Plata, 11-19.
- Picard, S., C. Lécuyer, J.A. Barrat, J.P. Garcia, G. Dromart y S.M. Sheppard**, 2002. Rare earth element contents of Jurassic fish and reptile teeth and their potential relation to seawater composition (Anglo-Paris Basin, France and England). *Chemical Geology* 186(1):1-16.
- Pirrie, D., J.D. Marshall, P. Doyle y A.C. Riccardi**, 2004. Cool early Albian climates; new data from Argentina. *Cretaceous Research* 25:27-33.
- Price, G.D. y J. Mutterlose**, 2004. Isotopic signals from late Jurassic -early Cretaceous (Volgian – Valanginian) sub-Arctic belemnites, Yatria River, Western Siberia. *Journal of the Geological Society* 161:959-968.
- Price, G.D. y E.V. Nunn**, 2010. Valanginian isotope variation in glendonites and belemnites from Arctic Svalbard: Transient glacial temperatures during the Cretaceous greenhouse. *Geology* 38(3):251-254.
- Riccardi, A.C., S.E. Damborenea, M.O. Manceñido y H.A. Leanza**, 2011. Megainvertebrados jurásicos y su importancia geobiológica. En: Leanza, H.A., C. Arregui, O. Carbone, J.C. Daniela y J.M. Vallés, (Eds.), *Geología y Recursos Naturales de la Provincia del Neuquén*, 441-464.
- Riccardi, A.C.**, 2015. Remarks on the Tithonian–Berriasian ammonite biostratigraphy of west central Argentina. *Volumina Jurassica* 13:23-52.
- Richiano, S.**, 2012. Sedimentología e Icnología de la Formación Río Mayer, Provincia de Santa Cruz Argentina. Tesis doctoral, Universidad Nacional de La Plata, 278 pp.
- Richiano S., A.N. Varela, A. Cereceda y D.G. Poiré**, 2012. Evolución paleoambiental de la Formación Río Mayer, Cretácico Inferior, Cuenca Austral, Provincia de Santa Cruz, Argentina. *Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis* 19:3-26.
- Richiano, S., A.N. Varela, L.E. Gómez Peral, A. Cereceda y D.G. Poiré**, 2015. Composition of the Lower Cretaceous source rock from the Austral Basin (Río Mayer Formation, Patagonia, Argentina): Regional implication for unconventional reservoirs in the Southern Andes. *Marine and Petroleum Geology* 66:764-790.
- Richiano, S., L.E. Gómez-Peral, A.N. Varela, A.R. Gómez Dacal, C.E. Cavarozzi y D.G. Poiré**, 2019. Geochemical characterization of black shales from the Río Mayer Formation (Early Cretaceous), Austral-Magallanes Basin, Argentina: Provenance response during Gondwana break-up. *Journal of South American Earth Sciences* 93:67-83.
- Roberts, N.L., A.M. Piotrowski, H. Elderfield, T.I. Eglinton y M.W. Lomas**, 2012. Rare earth element association with foraminifera. *Geochimical et Cosmochimica Acta*, 94:57-71.
- Russo, A. y M.A. Flores**, 1972. Patagonia Austral Extraandina. En A.F. Leanza (Ed.), *Geología Regional Argentina*. Academia Nacional de Ciencias, 707-725.
- Sholkovitz, E. y G.T. Shen**, 1995. The incorporation of rare earth elements in modern coral. *Geochimical et Cosmochimica Acta*, 59(13):2749-2756.
- Spalletti, L.A., J.R. Franzese, S.D. Matheos y E. Schwarz**, 2000. Sequence stratigraphy in tidally-dominated carbonate-siliciclastic ramp, the Tithonian of the Southern Neuquén Basin, Argentine. *Journal of the Geological Society*, 157:433-446.
- Spalletti, L.A., E. Schwarz y G.D. Veiga**, 2014. Geoquímica inorgánica como indicador de procedencia y ambiente sedimentario en sucesiones de lutitas negras: los depósitos transgresivos titonianos (Formación Vaca Muerta) de la Cuenca Neuquina, Argentina. *Andean Geology*, 41:401-435.
- Spalletti, L.A., D. Pirrie, G.D. Veiga, E. Schwarz, G. Rollinson, R. Shai, D. Haberlah y A. Butcher**, 2015. Análisis mineralógico integrado (QEMSCAN y DRX) de lutitas negras: los depósitos titonianos basales de la Formación Vaca Muerta (Cuenca Neuquina, Argentina). *Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis* 22(1):13-28.
- Steuber, T., M. Rauch, J.P. Masse, J. Graaf y M. Malkoc**, 2005. Low-latitude seasonality of Cretaceous temperatures in warm and cold episodes. *Nature* 437(7063):1341-1344.
- Thomas, C.R.**, 1949. Geology and petroleum exploration in Magallanes Province, Chile. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 33:1553-1578.
- Tostevin R., G.A. Shields, G.M. Tarbuck, T. He, M.O. Clarkson, y R.A. Wood**, 2016. Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings. *Chemical Geology* 438:146-162.
- Ullmann, C.V. y C. Korte**, 2015. Diagenetic alteration in low-Mg

- calcite from macrofossils: a review. *Geological Quarterly* 59:3-20.
- Ullmann, C.V., R. Frei, C. Korte y S.P. Hesselbo**, 2015. Chemical and isotopic architecture of the belemnite rostrum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 159:231-243.
- Vergani, G.D., A.J. Tankard, H.J. Belotti y H.J. Welsink**, 1995. Tectonic evolution and paleogeography of the Neuquén Basin, Argentina. En: Tankard, A.J., R. Suárez Soruco, H.J. Welsink (Eds.), *Petroleum Basins of South America*. American Association of Petroleum Geologists, Memoir 62, 383-402.
- Weaver, C.E.**, 1931. *Paleontology of the Jurassic and Cretaceous of West Central Argentina*. University of Washington, Memoir 1, 1-469.
- Webb, G.E. y B.S. Kamber**, 2000. Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: a new shallow seawater proxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64(9):1557-1565.
- Wierzbowski, H. y M.M. Joachimski**, 2007. Reconstruction of late Bajocian-Bathonian marine palaeoenvironments using carbon and oxygen isotope ratios of calcareous fossils from the Polish Jura Chain (central Poland). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 254:523-540.
- Wright, J., R.S. Seymour y H.F. Shaw**, 1984. REE and Nd isotopes in conodont apatite: variations with geological age and depositional environment. *Geological Society of America Special Papers* 196:325-340.
- Wright, J., H. Schrader y W.T. Holser**, 1987. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51(3):631-644.
- Zakharov, Y.D., Y. Shigeta, R. Nagendra, P.P. Safronov, O.P. Smyshlyaeva, A.M. Popov, T.A. Velivetskaya y T.B. Afanasyeva**, 2011. Cretaceous climate oscillations in the southern palaeolatitudes: New stable isotope evidence from India and Madagascar. *Cretaceous Research* 32:623-645.
- Zaky A.H., K. Azmy, U. Brand y J. Svavarsson**, 2016. Rare earth elements in deep-water articulated brachiopods: An evaluation of seawater mass. *Chemical Geology* 435:22-34.